

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Abstract of EP 0 460 254 A1**

The invention relates to a process for the preparation of thin oxide films by plasma decomposition of organometallic compounds, characterized in that volatile metal compounds or mixtures of metal compounds are used.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 460 254 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90110659.1

⑮ Int. Cl. 5: **C23C 16/40**

⑯ Anmeldetag: 06.06.90

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.12.91 Patentblatt 91/50

⑮ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

⑯ Anmelder: **SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT**  
Berlin und Bergkamen  
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11  
W-1000 Berlin 65(DE)

⑰ Erfinder: Bald, Jochen  
Fichtenweg 24  
W-7400 Tübingen(DE)  
Erfinder: Deutschmann, Lutz  
Hauptstrasse 99  
W-7415 Wannweil(DE)  
Erfinder: Feurer, Ernst, Dr.  
Im Riedle 10  
W-7906 Blaustein / Markbronn(DE)  
Erfinder: Holzschuh, Helga  
Schlehenweg 6  
W-7414 Lichtenstein(DE)  
Erfinder: Oehr, Christian, Dr.

Wintergasse 6  
W-7403 Reusten(DE)  
Erfinder: Messelhäuser, Johannes, Dr.  
Gmelinstrasse 68  
W-7400 Tübingen(DE)  
Erfinder: Ramirez, Javier  
Fichtenweg 17  
W-7400 Tübingen 1(DE)  
Erfinder: Reich, Silvia  
Hausserstrasse 142  
W-7400 Tübingen 1(DE)  
Erfinder: Walmer, Birgit (Mitulldis)  
Bahnhofstrasse 41  
W-4047 Dormagen(DE)  
Erfinder: Weber, Andreas  
Öschweg 15  
W-7430 Metzingen(DE)  
Erfinder: Wendel, Helmut  
Landhausstrasse 3  
W-7400 Tübingen(DE)  
Erfinder: Suhr, Harald, Prof. Dr. rer. nat.  
Weissdornweg 2  
W-7400 Tübingen(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung dünner Oxydschichten durch die Plasma-Umsetzung metallorganischer Verbindungen.

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dünner Oxydschichten durch die Plasmaumsetzung metallorganischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß flüchtige Metallverbindungen oder Mischungen aus Metallverbindungen verwendet werden.

EP 0 460 254 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dünner Oxydschichten durch die Plasmaumsetzung metallorganischer Verbindungen.

Die Herstellung von Oxydschichten oder -filmen ist an sich bekannt.

So kann man Oxydschichten durch Sputtern erzeugen. Aber Oxyde sputtern relativ schlecht. Oft weisen die Produkte Sauerstoffdefizite auf und müssen nachoxydiert werden.

Weiterhin kann man Oxydschichten durch reaktives Sputtern erzeugen. Dies vermeidet die Notwendigkeit der Nachoxydation. Oft sind die Abscheideraten gering. Ferner ist der apparative Aufwand (sehr gutes Vakuum erforderlich) beträchtlich. Bei allen Sputterverfahren tritt Schattenbildung auf, das heißt dreidimensionale Objekte werden nicht gleichmäßig beschichtet.

Es ist auch möglich, Oxydschichten in Einzelfällen durch galvanische Verfahren oder auf Metallen durch Oxydation bei höheren Temperaturen zu erzeugen.

Schließlich können Oxydschichten durch thermisches- oder Laser- CVD Verfahren abgeschleden werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Zurverfügungstellung eines Verfahrens, welches in technisch einfacher Weise für eine Vielzahl von Beschichtungen anwendbar ist, welches Metall für Beschichtungen zugänglich macht, von denen es keine flüchtigen Hydride oder Halogenide gibt und das hierdurch eine erhöhte Anwendungsbreite besitzt und welches die Herstellung von Oxydschichten erlaubt, die ganz oder weitgehend frei von Verunreinigungen sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß dem kennzeichnenden Teil des Patentanpruchs gelöst.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Kennzeichnungsteilen der Unteransprüche zu entnehmen.

Das erfindungsgemäß Verfahren vermeidet nicht nur die Nachteile der bekannten Verfahren, sondern es schafft darüberhinaus völlig neue technische Perspektiven, die sich wie folgt darstellen.

Das Verfahren ist einfach und für eine Vielzahl von Beschichtungen anwendbar. Je nach gewünschtem Oxyd muß eine geeignete metallhaltige Verbindung eingesetzt werden. Die experimentellen Parameter unterscheiden sich für die meisten Probleme nur wenig voneinander.

Durch die Verwendung von metallhaltigen Ausgangsverbindungen werden auch Metalle für die Beschichtungen zugänglich, von denen es keine flüchtigen Hydride oder Halogenide gibt. Dadurch wird die Anwendungsbreite wesentlich vergrößert.

Durch den Zusatz von Oxydationsmitteln werden Verunreinigungen aus den Filmen ganz oder weitgehend entfernt.

Durch die Verwendung von elektrischen Entladungen (Plasmen) kann die Zersetzungstemperatur gegenüber dem thermischen CVD erheblich herabgesetzt werden. Erfahrungen aus zahlreichen Systemen zeigen, daß Plasmaverfahren schon bei um 500° tieferen Temperaturen als die thermischen Verfahren zur Beschichtung eingesetzt werden können. Dadurch können die Verfahren auch bei temperaturempfindlichen Materialien, wie organischen Polymeren eingesetzt werden.

Durch die Verwendung von Plasmen treten keine Probleme mit der Schattenbildung auf. Es können dreidimensionale Objekte und auch Hohlräume (Löcher) beschichtet werden.

Durch die Verwendung von Plasmen ist die wachsende Schicht einem ständigen Bombardement von Ionen, Elektronen und Photonen ausgesetzt. Diese bewirken die Entfernung von Verunreinigungen und erhöhen die Oberflächenbeweglichkeit der auftreffenden Teilchen.

Durch die Verwendung von Plasmen werden die zu beschichtenden Substrate von Verunreinigungen und anhaftender Feuchtigkeit gereinigt. Dadurch werden wesentlich bessere Haftfestigkeiten erzielt als bei anderen Verfahren.

Durch die Verwendung von Zusatzpotentialen an den Elektroden kann das Ionenbombardement der wachsenden Schicht gesteuert werden.

Durch die Temperierung der Elektrode, die die Substrate trägt oder der Substrathalter kann die Abscheidegeschwindigkeit und das Ausmaß der zulässigen Verunreinigungen gesteuert werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Ausgangsmaterialien alle flüchtigen metallhaltigen beziehungsweise metallorganischen Verbindungen in Frage, vor allem solche, die bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von  $\geq 1$  Pa besitzen sowie all diejenigen Verbindungen, die man ohne Zersetzung auf Temperaturen bringen kann, bei denen diese Drucke erreicht werden, und ferner diejenigen, die solche Temperaturbehandlung zumindest ohne übermäßige Zersetzung überstehen.

Folgende Ausgangsverbindungen sind zu nennen:

Substanzen können eingesetzt werden, bei denen direkte Metall-Kohlenstoff Bindungen wie zum Beispiel bei den Metallalkylen  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  oder  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ , sowie solchen mit gemischten Alkylen  $\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ , wie  $\text{GeR}_4$ ,

PbR<sub>4</sub>, ZnR<sub>2</sub>, CdR<sub>2</sub>, InR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub> oder BiR<sub>3</sub>.

- gebundene Komplexe wie Verbindungen mit Allyl-, Cyclopentadienyl-, Alkylcyclopentadienyl-, Cyclooctadienyl- oder Aromatenkomplexe wie zum Beispiel Pd(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Pd(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pd(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), Pd-(R<sub>n</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5-n</sub>)<sub>2</sub> oder

6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pd(R<sub>n</sub>C<sub>5-n</sub>) oder entsprechende Verbindungen anderer Metalle zum Beispiel des Eisens, Cobalts oder Nickels wie Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> oder solche mit anderen Liganden wie Fe(R<sub>n</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5-n</sub>)<sub>2</sub>.

Metalcarbonyle wie Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Ru(CO)<sub>5</sub>, Os<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Ir<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>, und deren Derivate wie die

10 Metall-carbonyl-nitrosole (M(NO)<sub>x</sub>(CO)<sub>y</sub>) Metall-carbonyl-hydride MH<sub>x</sub>(CO)<sub>y</sub> Metall-carbonyl-halide MHal<sub>x</sub>(CO)<sub>y</sub> zum Beispiel Co(CO)<sub>3</sub>(NO), FE(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub> und mehrkernige Carbonyle

15 Diketonatokomplexe wie die Acetylacetone und deren durch Substitution durch Fluor oder Alkylgruppen gewonnenen Abkömmlinge. Typische Chelatbildner sind 2,4-Pentandion ("acac"), 1,1,1 Trifluor-2,4-pentandion ("tfa"), 1,1,1,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion ("hfa") 2,26,6-Tetramethyl-heptandion ("thd") wie zum Beispiel

20 Al(acac)<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub>, Zr(thd)<sub>2</sub>, Mg(thd)<sub>2</sub>, Cu(tfa)<sub>2</sub>, Metallalkoxyde M(OR) wie zum Beispiel Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sub>4</sub> usw. Entsprechende Verbindungen mit gemischten Alkoxygruppen M(OR)<sub>x-n</sub>(OR')<sub>n</sub> sowie die entsprechenden Silizium- oder Hafnium- oder Zirkoniumverbindungen.

25 Derivate organischer Säuren wie Al(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> Verbindungen mit verschiedenen Typen von Liganden wie zum Beispiel die oben erwähnten Nitrosyl-Carbonyl oder Halogenid-Carbonyl Verbindungen. Kombinationen von Carbonylgruppen mit  $\pi$ -Systemen zum Beispiel (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti(CO)<sub>3</sub> und entsprechende Zirkonium, Hafnium oder Siliziumverbindungen

30 Kombinationen von  $\pi$ -Systemen mit Amingruppen wie zum Beispiel (RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Kombinationen von Alkylgruppen und Alkoxygruppen zum Beispiel R<sub>n</sub>Ti(OR)<sub>4-n</sub> und entsprechende Zirkonium, Hafnium oder Siliziumverbindungen. Kombinationen von Alkylgruppen und Chelat-Liganden zum Beispiel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au(acac) Kombinationen von Alkylgruppen und  $\pi$ -Systemen zum Beispiel (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) sowie Kombinationen mit

35 Nitril-, Isonitril-, Phosphin, Thioäther oder Thiol Gruppen u.s.w.. Erfindungsgemäß lassen sich insbesondere folgende Oxydschichten herstellen: SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, Oxyde der seltenen Erden, CuO, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, PtO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, SrO, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, AgO, CoO, HfO<sub>2</sub>, TaO<sub>2</sub>, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Für die erfindungsgemäß hergestellten Oxydschichten finden sich vielseitige Anwendungen von denen

40 beispielsweise die folgenden zu nennen sind: mechanische Schutzschichten Hartschichten Kratzschutzschichten Diffusionsbarrieren

45 Korrosionsschutzschichten Dekorationsschichten optische Filter Antireflexbelege leitende und halbleitende Schichten

50 dielektrische Schichten antistatische Belege für organische Polymere antistatische Belege in der Mikroelektronik Masken in der Mikroelektronik transparente Elektroden für Solarzellen

55 heizbare Schichten zum Beispiel für Autofenster haftvermittelnde Schichten Basismaterialien für Supraleiter HT<sub>c</sub> - Supraleiter

Im Vordergrund stehen die mechanischen Eigenschaften, Härte, Elastizität optischen Eigenschaften, Transparenz, Farbe, Brechungsindex elektrischen Eigenschaften: Isolatoren, Halbleiter und Leiter.

5 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

**BEISPIEL 1**

SnO<sub>2</sub> Filme

Als Ausgangsmaterial dient Tetramethylzinn (TMT).

Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden 13 cm 0, 3cm Abstand

10 Frequenz: 13.56 MHz

Art der Substrate: Glass

Vorbehandlung: 30 min Argonplasma

Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 25° C

Gasart: O<sub>2</sub>/Ar (2 : 1 bis 3 : 1)

15 Gasdurchsatz: 45 sccm

Druck: 50 - 133 Pa

Leistungsdichte W/cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche: 1.5

Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 90° C

Abscheidungsrate: bei 50 - 80 Pa 50 A/min

20 Filmeigenschaften: Farblose, transparente Filme, bei 50 - 80 Pa Kohlenstoffgehalt unter Nachweigrenze, bei Gesamtdruck 133 Pa Abscheiderate 650 A/min, 2-3 % C Maximale Leitfähigkeit =  $1.1 \cdot 10^3 \text{ S}^{-1}$  wird erreicht bei 50 W Gesamtdruck 47 Pa, Verhältnis p(O<sub>2</sub>) / p(TMT) = 2/1.

25 **BEISPIEL 2**

GeO<sub>2</sub> - Filme

Als Ausgangsmaterial dient Tetramethylgermanium (TMG)

Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden 13 cm 0, 3 cm Abstand

Frequenz: 13.56 MHz

30 Art der Substrate: Glass

Vorbehandlung: 30 min Argonplasma

Temperatur des Verdampfungsgefäßes: -50° C

Gasart: O<sub>2</sub> / Ar (2 : 1 bis 3 : 1)

Gasdurchsatz: 35 sccm

35 Druck: zum Beispiel 10 Pa O<sub>2</sub>, 5 Pa Ar and 2.7 Pa TMG

Leistung: 70 W

Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 120° C Abscheidungsrate: 90 A/min

Filmeigenschaften:

Farblose, transparente Filme, Eigenschaften und Zusammensetzung weitgehend unabhängig von den

40 Abscheidungsparametern.

Ge Gehalt 70 + 4% (GeO<sub>2</sub> = 69.4% Ge) Dichte 3.5 - 4.5 g/cm<sup>3</sup>

**BEISPIEL 3**

Gemischte GeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> Filme

Als Ausgangsmaterialien dienen Tetramethylgermanium (TMG) und Tetramethylzinn (TMT)

45 Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden 13 cm 0, 3 cm Abstand

Frequenz: 13.56 MHz

Art der Substrate: Glass

Vorbehandlung: 30 min Argonplasma

Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 25 beziehungsweise -50° C

50 TMT und TMG werden vor dem Eintritt in die Reaktionskammer gemischt

Gasart: Ar/O<sub>2</sub> (1 : 3)

Gasdurchsatz: 40 sccm

Druck: Gesamtdruck 30 Pa, Partialdruck der organomet. Verbindungen 5 Pa

Leistung 80 W

55 Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 100

Abscheidungsrate: 50 - 100 A/min

Filmeigenschaften :

Die Filmzusammensetzung hängt ab vom Mischungsverhältnis TMG/TMT

	p(TMT) Pa	p(TMg) Pa	Sn at.%	Ge at.%	C at.%	O at.%
5	4.00	1.33	26.8	3.2	3.8	66.2
	2.67	2.67	22.1	6.2	4.6	67.1
	1.33	4.00	10.7	21.3	0	68.0

**BEISPIEL 4**

Filme aus Zirkondioxid

10 Ausgangsmaterial: Zirkoniumhexafluoroacetylacetonat  
 Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden = 30 cm Abstand 3 cm  
 Frequenz: 30.5 MHz  
 Art der Substrate: Glass, Quarz  
 Vorbehandlung: 10 min Argonplasma  
 Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 60° C  
 15 Gasart: Sauerstoff  
 Gasdurchsatz: 50 sccm  
 Druck: 23 Pa  
 Leistung: 50W  
 Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 150° C  
 20 Abscheidungsrate: 12,5 nm / min Filmegenschaften: Durchsichtige farblose, nichtleitende, amorphe, sehr harte und kratzfeste Filme  
 Filmanalyse 69,3 % Zr, 0,4% C (ZrO<sub>2</sub> 74%)

**BEISPIEL 5**

25 Abscheidung von ZrO<sub>2</sub> Filmen  
 Ausgangsmaterial Dicyclopentadienyl-dimethyl-Zirkonium Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>  
 Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden 16 cm 0, 3.5 cm Abstand  
 Frequenz: 13.56 MHz  
 Art der Substrate: Glass, Quarz, Polycarbonat  
 Vorbehandlung: 30 min Argonplasma 100W  
 30 Temperatur des Verdampfungsgefäßes:  
 Gasart: Sauerstoff  
 Gasdurchsatz: 100 sccm  
 Druck: 22 Pa  
 Leistung: 100W  
 35 Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 300° C  
 Abscheidungsrate: 0.3 - 0.5 g/cm<sup>2</sup> min  
 Filmegenschaften: Klare transparente, sehr harte Filme. Analyse 72.3 + 4% Zr (theor. für ZrO<sub>2</sub> 74.0%).

**BEISPIEL 6**

40 Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Filmen  
 Ausgangsmaterial Trimethylaluminium  
 Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden  
 11 cm 0, 2.5 cm Abstand Frequenz: 13.56 MHz  
 Art der Substrate: Glass, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Vorbehandlung: 15 min Argonplasma  
 45 Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 0° C  
 Gasart: Argon / Wasserstoff  
 Gasdurchsatz: 20 sccm  
 Druck: 200 mtorr (50% Argon, 40% H<sub>2</sub>, 10% Alkylverbindung)  
 Leistung 60 Watt  
 50 Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 150° C  
 Abscheidungsrate: 40 - 60 A  
 Filmegenschaften: farblose, transparente Filme  
 Die geringen Mengen an adsorbiertem Wasser aus der Apparatur oder aus Lecks sind ausreichend für die Oxydbildung.

**BEISPIEL 7**Erzeugung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Filmen

Ausgangsmaterial Chromhexacarbonyl Cr(CO)<sub>6</sub> Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden 13 cm 0, 3 cm Abstand

Frequenz: 13.56 MHz  
Art der Substrate: Glass, Quarz, Stahl  
Vorbehandlung: keine  
Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 50° C

5 Gasart: Argon / Sauerstoff zu gleichen Teilen  
Gasdurchsatz: 25 sccm  
Druck: 20 Pa  
Leistung: 100 Watt  
Temperatur der Substrat-tragenden Elektrode: 100° C

10 Abscheidungsrate: 23 A/min  
Filmeigenschaften:  
Film transparent, schwach grün, 67% Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  theor. 68.4 % Cr) BEISPIEL 8  
Erzeugung von amorphen  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  - Filmen  
Ausgangsverbindung: Dimangandecacarbonyl  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

15 Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden  
13 cm 0, 3 cm Abstand  
Frequenz: 13.56 MHz  
Art der Substrate:  
Vorbehandlung:

20 Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 60° C  
Gasart: Argon beziehungsweise Sauerstoff  
Gasdurchsatz: 30 sccm  
Druck: 25 Pa  
Leistung: 100 Watt

25 Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 100° C  
Abscheidungsrate: 2,5 - 3,5 A/sec  
Filmeigenschaften:  
Mit Trägergas Argon bräunliche transparente Filme mit 71 % Mn ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  69,6 %,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  72,0 %).  
Mit Trägergas Sauerstoff (35 sccm, 28 Pa) dunkelbraune Filme, deren Metallgehalt 65% beträgt, laut ESCA

30 - Untersuchungen liegt ein Gemisch aus  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  vor.

BEISPIEL 9  
Abscheidung von  $\text{Er}_2\text{O}_3$  Filmen  
Als Ausgangsmaterial dient der Ertris 2,2,6,6-tetramethyl-3,5 - heptanedionato chelat Komplex  
Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden 0 = 16 cm, 3 cm Abstand

35 Frequenz: 13.56 MHz  
Art der Substrate: Glassubstrate  
Vorbehandlung: 10 min  $\text{O}_2/\text{Ar}$  Plasma 20 Pa, 1.5 W/cm<sup>2</sup>  
Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 140° C  
Gasart: Sauerstoff

40 Gasdurchsatz: 30 standard  $\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$  (sccm)  
Druck: 26 Pa  
Leistungsdichte W/cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche: 1.5 W/cm<sup>2</sup>  
Temperatur der Substrat-tragenden Elektrode: 400° C, geerdet  
Abscheidungsrate: 90 - 130 nm / min

45 Filmeigenschaften: Farbloser Film,  
85.1% Er, Kohlenstoff unter Nachweisgrenze,  
 $\text{Er}_2\text{O}_3$  (theor. 87.5 % Er)

BEISPIEL 10  
Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  Filmen

50 Ausgangsmaterial Tetrabutoxytitant  $\text{Ti}(\text{O-C}_4\text{H}_9)_4$   
Apparatur: Parallelplattenreaktor, Aluminiumelektroden 10 cm 0, 4 cm Abstand  
Frequenz: 13.56 MHz  
Art der Substrate: Glass  
Vorbehandlung: 10 min Argonplasma 100 W

55 Temperatur des Verdampfungsgefäßes: 30° C  
Gasart: Sauerstoff  
Gasdurchsatz: 40 sccm  
Druck: 93 Pa

Leistung: 100 W  
Temperatur der Substrat tragenden Elektrode: 100° C  
Abscheidungsrate: 1000 A/min  
Filmeigenschaften: transparente, leicht irisierende Filme

5

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung dünner Oxydschichten durch die Plasmaumsetzung metallorganischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß flüchtige Metallverbindungen oder Mischungen aus Metallverbindungen verwendet werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Metallverbindungen verwendet werden, die außer den Metallatomen auch Kohlenstoff enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Metallverbindungen verwendet werden, bei denen die Metallatome entweder direkt oder über  $\pi$ -Bindungen oder über Heteroatome, wie Sauerstoff, 15 Stickstoff, Schwefel oder Phosphor, mit dem Kohlenstoff verbunden sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen zusammen mit einem Oxydationsmittel als Reaktivgas verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel Sauerstoff, Kohlendioxyd, Distickstoffoxyd oder deren Mischungen verwendet werden.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktivgas in Mischung mit einem Verdünnungsmittel, wie Helium, Argon oder Stickstoff, verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
  - Zufügung der Metallverbindungen über Dosierventile dem Reaktor
  - Beheizung des Verdampfungsgefäßes für die Metallverbindungen und der Zuleitungen zum Reaktor
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung eine Glimmentladung verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Glimmentladung in Parallelplattenreaktoren, Barrelreaktoren oder anderen Anlagen erzeugt wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Glimmentladung mit Gleichspannung oder nieder- oder hochfrequenter Wechselspannung betrieben wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß an die Elektroden der Parallelplattenreaktoren eine Zusatzspannung angelegt wird.
- 35 12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden, auf denen die zu beschichtenden Substrate liegen, sowie andere Substraträger thermostatisiert werden.
13. Dünne Oxydschichten hergestellt nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 12 insbesondere zur Herstellung von  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TaO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- 40 14. Verwendung der dünnen Oxydschichten gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von Schutzschichten, Leitungen, halbleitenden Schichten oder dielektrischen Schichten oder antistatischen Belegen:

45

50

55



EUROPÄISCHER  
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 0659

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Band 28, Nr. 7, July 1989, Teil 2, Seiten L1096-L1097, Tokyo, JP; T. MARUYAMA et al.: "Plasma metalorganic chemical vapor deposition of indium oxide thin films" * Insgesamt * - - -	1-5,7-10, 13,14	C 23 C 16/40
X	J. VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY/PART A, Band 13, Nr. 5, September/Oktober 1986, Seiten 2377-2383, Woodbury, US; C.E. TRACY et al.: "Preparation of amorphous electrochromic tungsten oxide and molybdenum oxide by plasma enhanced chemical vapor deposition" * Insgesamt * - - -	1-10,13, 14	
X	THIN SOLID FILMS, Band 96, Nr. 2, Oktober 1982, Seiten 149-154, Lausanne, CH; M. SHIMIZU et al.: "Preparation of ZnO thin films by plasma-enhanced organometallic chemical vapour deposition" * Insgesamt * - - -	1-10,13, 14	
X	US-A-4 675 089 (E.R. LORY et al.) * Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 3, Zeile 56; Zusammenfassung * - - -	1-5,7-10, 13,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 46 (C-212)(1483), 29. Februar 1984; & JP-A-58 204 171 (TOKYO SHIBAURA DENKI K.K.) 28-11-1983 * Insgesamt * - - -	1-5,7-10, 13,14	C 23 C
X	US-A-4 140 814 (J. HYNECEK) * Insgesamt * - - - -/-	1-5,7-10, 13,14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	10 Januar 91	JOFFREAU P.O.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		F: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

BEST AVAILABLE COPY

EUROPÄISCHER  
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 0659

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
X	EP-A-0 265 246 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) * Zusammenfassung; Seite 5, Zeile 50 - Seite 6, Zeile 9; Seite 11, Zeilen 1-25 *	1-10,13, 14			
X	EP-A-0 342 009 (OKI ELECTRIC INDUSTRY CO., LTD) * Seite 3, Zeile 54 - Seite 8, Zeile 55 *	1-10,13, 14			
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
Den Haag	10 Januar 91	JOFFREAU P.O.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist				
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D: in der Anmeldung angeführtes Dokument				
A: technologischer Hintergrund	L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
O: nichtschriftliche Offenbarung	&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument				
P: Zwischenliteratur					
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					

BEST AVAILABLE COPY